Einwirkung von pyridinischer Benzoinlösung auf Kupfermetall.

Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Aldehydlösung und Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers von der Konstitution des Aldehydes

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hermann Mohler

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0128

Einwirkung von pyridinischer Benzoinlösung auf Kupfermetall.

Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Aldehydlösung und Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers von der Konstitution des Aldehydes

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hermann Mohler

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und *H. Rupe*.

Basel, den 12. März 1925.

Prof. Dr. **A. Hagenbach.**
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VIII
Fasciculus Sextus, Seite 740, 1925.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

Einwirkung von pyridinischer Benzoinlösung auf Kupfermetall. Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Aldehydlösung und Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers von der Konstitution des Aldehydes.

A. *Einwirkung von pyridinischer Benzoinlösung auf Kupfermetall.*

Dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System stellen sich durch das Auftreten der Grenzfläche bedeutende Schwierigkeiten entgegen, so dass nur die einfachsten Fälle mit Aussicht auf Erfolg bearbeitet und zu absoluten quantitativen Messungen verwendet werden können.

Durch *A. L. Bernoulli* und *Fr. Schaaf*[1]) wurden in neuester Zeit die Untersuchungen auf diesem Gebiete fortgesetzt. Diese beiden Autoren beobachteten für den Fall der Auflösung von Kupfermetall durch verdünnten Benzaldehyd, dass sich im ruhenden System die Quadrate der Auflösungsgeschwindigkeiten verhalten wie die zugehörigen Oberflächen. Die Analyse des bei dieser Reaktion auftretenden grünen Körpers ergab, dass sich ein Atom Kupfer mit zwei Molekeln Benzaldehyd verbindet; er wurde als Benzaldehydkupfer bezeichnet. Pyridin löst beim Erwärmen erhebliche Mengen von diesem und scheidet beim Erkalten tiefblaue Krystalle ab. *Fr. Schaaf* fand für die neue Verbindung die Bruttoformel 2 Benzaldehydkupfer + 5 Pyridin, und nannte sie Benzaldehydkupfer-pyridin. Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der erwähnten Untersuchungen.

Nach *A. L. Bernoulli*[2]) zeigt Benzoin in Pyridin erhebliches Lösungsvermögen für Kupfermetall. Dabei bildet sich eine intensiv dunkelblaue, gut krystallisierende Verbindung, die beim Erwärmen alles Pyridin abspaltet und in einen grünen Körper übergeht. Es lag daher nahe, zu vermuten, dass die beiden Produkte dem Benzaldehydkupfer bzw. dem Benzaldehydkupfer-pyridin ähnlich, oder wegen der nahen genetischen Verwandtschaft von Benzaldehyd und Benzoin, mit jenen identisch seien. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. *A. L. Bernoulli* habe ich die nachfolgenden Untersuchungen durchgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Erhitzte ich eine pyridinische Benzoinlösung mit metallischem Kupfer einige Stunden am Rückflusskühler, so schieden sich aus der in der Hitze rotbraunen (in der Durchsicht dunkelolivgrünen), beim Erkalten blaugrün gewordenen Lösung tiefblaue Krystalle ab, welche durch Absaugen, Waschen mit Alkohol (zur Entfernung von noch unverbrauchtem Benzoin), mit reinem Pyridin und mit Äther isoliert

[1]) Helv. **5**, 721 (1922); *Fr. Schaaf*, Diss. Basel 1922; Z. anorg. Ch. **126**, 238 (1923): Helv. **6**, 535 (1923). [2]) Nach persönlicher Mitteilung.

wurden. Sie wurden durch Abpressen auf Filtrierpapier und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Der tiefblaue Körper verblasste allmählich und nahm eine hellgrüne Farbe an, während ein Aufhellen des Farbtons bereits beim Waschen mit Alkohol und Äther beobachtet werden konnte. Die Annahme lag nahe, dass hier eine dem Benzaldehydkupfer-pyridin analoge Additionsverbindung des Pyridins vorliegt, und dass das Abblassen der Farbe, welches durch Erhitzen auf 140° oder durch Kochen mit Wasser beschleunigt werden konnte, auf Pyridinabspaltung, die Farbvertiefung dagegen auf die stark auxochrom wirkenden Pyridinmolekeln zurückzuführen ist. Das tiefblaue und das hellgrüne Präparat erwiesen sich als unlöslich in Wasser, Benzol und Benzin; sehr schwer löslich in Äthylalkohol, Isoamyl-formiat, Dimethylanilin mit grüner Farbe; wenig löslich in Toluol und Aceton, ebenfalls mit grüner Farbe; löslich in Chinolin (dunkelolivgrün), Pyridin (blau), Piperidin (tiefblau), Benzaldehyd (grün), und leicht löslich in verdünntem Ammoniumhydroxyd mit kornblumenblauer Farbe. Durch verdünnte Mineralsäuren tritt eine Spaltung in die betreffenden Cuprisalze und Benzoesäure bereits in der Kälte ein, und analog, jedoch weniger intensiv, wirkt Eisessig. Ebenfalls in der Kälte konnte eine Zersetzung mit verdünnter Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung beobachtet werden und die Präparate erwiesen sich auch gegen Kaliumferrocyanidlösung als unbeständig.

Die anfänglichen Bestimmungen des Pyridin- und des Kupfergehaltes durch Erhitzen der tiefblauen Substanz bei 140° bis zur Gewichtskonstanz und nachfolgendes Abrauchen mit Salpetersäure[1]) würden gestatten, die Bruttoformeln 1 Benzoin · 1 Kupfer für den pyridinfreien und (1 Benzoin · 1 Kupfer)$_2$ + 5 Pyridin für den pyridinhaltigen Körper anzunehmen.

Das chemische Verhalten der Verbindungen und dann die Resultate der Elementaranalysen liessen sich nicht recht mit obiger Annahme vereinbaren. Ich versuchte deshalb durch die Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit (A. G.) eine Erklärung der Reaktion zwischen pyridinischer Benzoinlösung und Kupfermetall zu finden. Die Fortsetzung der Untersuchungen in diesem Sinne schien ferner die Möglichkeit zu bieten, die Kenntnis über die Beweglichkeit der Alkohol- und Ketogruppe zu erweitern und die Anwendbarkeit der *Nernst*'schen Diffusionstheorie[2]) zu prüfen, was von Interesse war, weil hier mit anderer wie mit wässriger Lösung gearbeitet wurde.

Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit (A. G.) des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung.

Versuchsanordnung und *Ausgangsmaterial:* Die Gewichtsabnahme des Kupfers pro Minute, welche durch Wägung genau und rasch be-

[1]) Hierbei bilden sich jedoch flüchtige Kupferverbindungen.
[2]) Z. physikal. Ch. **47**, 52 (1904).

stimmt werden kann, ist die (relative) Auflösungsgeschwindigkeit desselben z. B. im Benzaldehyd bei gegebener Metalloberfläche. Zu den Versuchen verwendete ich blanken Weichkupferdraht von 0,5 mm Durchmesser; das Benzoin wurde aus Alkohol umkrystallisiert und gut getrocknet, das Pyridin (reinstes Kahlbaum-Präparat) vor jeder Versuchsreihe über festem Kaliumhydroxyd destilliert und nur der im Intervall eines Grades übergehende Anteil für die Messungen verwandt. Benzoin ist in Pyridin nicht unbegrenzt löslich; in den meisten Fällen beziehen sich die Messungen auf eine sechsproz. Lösung. Die Kupferdrähte hatten stets dasselbe Gewicht (0,1420 gr) und die gleiche Oberfläche (1,25 cm^2); sie wurden vor Gebrauch mit Äther gereinigt. Von der Lösung wurden je 10 cm^3 in 80 cm^3 fassende, gut getrocknete Jenenser Weithalskölbchen abpipettiert, die Kupferspirale hineingeworfen, die Kölbchen durch Korke verschlossen und die Versuche in einem Thermostaten mit Toluol-Quecksilberregulator und elektrischer Heizung bis zum Unterbruch sich selbst überlassen. Bei dieser Anordnung, welche derjenigen von *Schaaf*[1]) ungefähr entspricht, konnten ganze Versuchsreihen auf einmal in Betrieb gesetzt werden und es war möglich, nach bestimmten Zeiten je einen Versuch zu unterbrechen, während die übrigen weiter reagieren konnten. Um Wiederholungen im Text möglichst zu vermeiden, werden Messungen, die unter obigen Bedingungen ausgeführt wurden, als „Normalversuche" bezeichnet. Bei den Temperaturen 30°, 40° und 50° erhielt ich die relativen Auflösungsgeschwindigkeiten, wie sie in den Tabellen 1—3 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt sind. Mit x (Einheit 0,1 mg) ist die aufgelöste Kupfermenge, mit t die dazu nötige Zeit (Einheit 1 Min.) und mit u die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit, d. h. der Quotient $\frac{x}{t}$, bei einer Oberfläche von F cm^2 bezeichnet. (F = 1,25 cm^2.)

Tabelle 1 ($\delta = 30°$).

x	t	$10^3 \cdot u$
5	140	35,7
8	220	36,4
13	420	30,1
18	505	35,6
25	715	35,0
32	800	40,0
36	905	39,8
41	1135	36,1
53	1410	37,6
66	1650	40,0
303	2300	131
239	2400	99,6
514	2580	199
315	3180	99,1

Tabelle 2 ($\delta = 40°$).

u	t	$10^3 \cdot u$
16	345	46,4
40	910	44,0
46	1063	43,3
57	1370	41,6
359	1515	237

Tabelle 3 ($\delta = 50°$).

x	t	$10^3 \cdot u$
20	220	90,9
90	910	98,9
111	1310	84,7
403	1510	267

[1]) loc. cit.

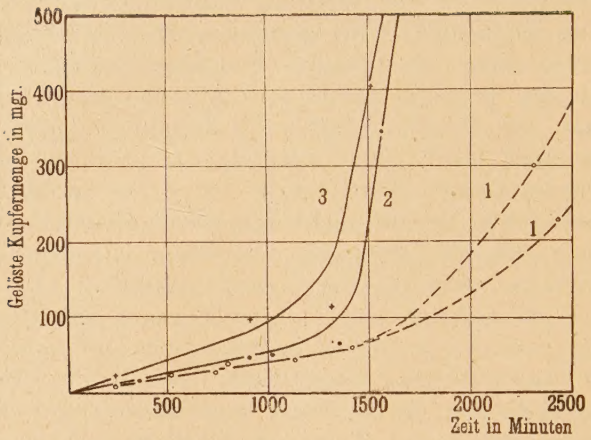

Fig. 1. A. G. des Kupfers unter Normalbedingungen bei 30° (1), 40° (2) und 50° (3).

Deutlich ist aus diesen Tabellen und aus den zur Zeitachse konvex verlaufenden Kurven eine beschleunigte A. G. zu erkennen, welche Tatsache eine Erklärung verlangt, weil die von *Schaaf* beobachtete A. G. des Kupfers in toluolischer Benzaldehydlösung in einem bestimmten Gebiet über ein langes Zeitintervall keine Beschleunigung, sondern einen konstanten Wert zeigte; nachdem sich die Spirale mit Krystallen überzogen und sich als Nebenprodukt Benzoesäure gebildet hatte, resultierte sogar eine verzögerte A. G. Eine Erklärung wurde umsomehr gefordert, als die beschleunigte A. G. des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung kein Zufallsergebnis war, sondern reproduziert werden konnte, wenn auch mit der Einschränkung, dass die Messungen bei sehr grosser Beschleunigung keine so gute Übereinstimmung mehr zeigten, was in Tabelle 1 und Fig. 1 zum Ausdruck kommt. Die Ursache dieser Beschleunigung kennen zu lernen, war nun zunächst der Hauptzweck der folgenden Versuche.

A. G. des Kupfers in Pyridin allein: Während Ammoniak Kupfer löst, kommen den Pyridinbasen allein in bezug auf dieses Metall keine lösenden Eigenschaften zu. Ein diesbezüglicher Versuch ergab, dass bei 30° nach 7200 Min. nur 0,0002 gr in Lösung gegangen waren, eine Menge, welche, im Vergleich mit der beim Behandeln mit Benzoin plus Pyridin in Lösung gehenden Kupfermenge, zu vernachlässigen ist.

Einfluss des Wassers auf die A. G. in Pyridin: In Tabelle 4 sind Versuche wiedergegeben, welche einen Einfluss des Wassers (dest.) auf die A. G. erkennen lassen, indem schon ein Zusatz von 5% zu den Normalversuchen die A. G. stark bremst, während noch kleinere Mengen (1%) die A. G. zu vergrössern scheinen.

Tabelle 4.

Wasser	x	t	$10^3 \cdot u$
0,1 cm³	9	180	50,1
0,5 cm³	4	180	22,2
2,0 cm³	3	180	16,7
Normalversuch	7	180	38,9

Im Verlaufe der Reaktion überzog sich die Kupferspirale oft mit einer schwarzen Schicht, welche nicht Kupferschwamm war, wie ich anfänglich vermutete, sondern sich als Kupferoxyd erwies.

Eine Vergrösserung der A. G. wurde dadurch erreicht, dass bei einigen Versuchsreihen Bedingungen analog den Messungen von *Boguski*[1]) eingehalten wurden; die Spiralen wurden also nach bestimmten Zeiten gewogen und wieder in die Lösung zurückgebracht. So konnte durch das zeitweilige Öffnen der Kölbchen der Dampf über der Flüssigkeit mit der Aussenluft in Wechselwirkung treten und es lag nahe, dem neuhinzugekommenen Sauerstoff die Ursache der Vergrösserung der A. G. zuzuschreiben.

Um einen etwaigen *Einfluss des Sauerstoffs auf die A. G.* zu erkennen, habe ich die folgenden Versuche bei 30° ausgeführt (Tab. 5):

a) Normalversuch: eine 6-proz. Benzoinlösung mit einer Kupferspirale von 1,25 cm² Oberfläche zur Reaktion gebracht;

b) durch die Lösung wurde während der ganzen Reaktionszeit (180 Min.) ein mässig rascher Luftstrom geleitet, der je eine Waschflasche mit Kalilauge und konz. Schwefelsäure und zuletzt 2 Calciumchloridrohre passiert hatte;

c) unter sonst denselben Bedingungen wie in b) wurde der Luftstrom noch durch Waschflaschen mit Kaliumpermanganatlösung und alkalischer Pyrogallollösung geleitet und dadurch erreicht, dass annähernd reiner Stickstoff die Reaktionslösung durchströmte.

Tabelle 5.

	x	t	$10^3 \cdot u$
a)	7	180	38,9
b)	16	180	88,9
c)	5	180	27,8

Die Tatsache, dass die Auflösung von Kupfer in pyridinischer Benzoinlösung durch den Sauerstoff stark beschleunigt wird, stand nunmehr durch die Versuche der Tabelle 5 ausser Zweifel, denn wie aus Versuch c) klar hervorgeht, kann die Vergrösserung der A. G. bei b) im Vergleich

[1]) B. **9**, 1646 (1876).

zu a) nicht vom Rühren des Systems durch den Gasstrom verursacht sein, sondern sie muss auf den Umstand zurückgeführt werden, dass dem Reaktionsgemisch b) Sauerstoff in grösserer Menge wie bei a) zugeführt wurde. Beim Versuch c) waren immer noch Spuren Sauerstoff gegenwärtig. Es galt somit ferner zu prüfen, ob die Reaktion durch Sauerstoff nur beschleunigt oder, ob sie direkt an dessen Gegenwart gebunden ist in dem Sinne, dass sich Kupfer mit Benzoin bei Sauerstoffausschluss in Pyridin nicht mit messbarer Geschwindigkeit umsetzt. Darüber geben die Versuche der Tabelle 6 (unter 4. Normalversuch) Auskunft. Die 6-proz. Lösung wurde mit der Spirale in 10 cm^3 fassenden, dünnwandigen Ampullen, nach dem möglichst scharf über dem Flüssigkeitsniveau erfolgten Zuschmelzen der letztern, im Thermostaten bei 30° bis zum Unterbruch sich selbst überlassen.

Tabelle 6.

	x	t	$10^3 \cdot u$
1.	2	1285	1,5
2.	2	2730	0,7
3.	2	4 Wochen	0
4.	7	180	38,9

Selbst nach einem Zeitintervall von einem Monat ist die aufgelöste Kupfermenge annähernd gleich Null und die bisherigen Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, dass nur bei Gegenwart von Luft Benzoin in Pyridin Kupfer löst.

Die Wirkung des Sauerstoffs: Es war nun von grossem Interesse, zu untersuchen, ob dieser Reaktion eine Katalyse im Sinne von *Berzelius* und *Ostwald*[1]) oder eine Katalyse mit Verbrauch des Katalysators zugrunde liegt. Nach *Klinger*[2]) ist das Benzoin in alkalischer Lösung gegen Sauerstoff unbeständig. Das kann auch in pyridinischer Lösung beobachtet werden; die anfangs farblose Lösung wird schon nach wenigen Tagen gelb, indem sich das Benzoin zu Benzil oxydiert. In Pyridin reagiert Benzoin nicht nur mit freiem, sondern auch mit gebundenem Sauerstoff, so fand ich beim Erwärmen von Benzoin, Pyridin und Kupferoxydpulver eine Reduktion des letztern bis zum Metall, welches sich als Spiegel an den Gefässwänden absetzte, während das Benzoin in Benzil überging und sich zuletzt tiefblaue Krystalle bildeten. Weiterhin wurde das Ende der Reaktion mit der Grösse der zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge verschoben und es trat unter Umständen Stillstand ein, bevor sich die Hauptmenge des Kupfers und des Benzoins umgesetzt hatte. Diese Tatsachen sprechen deutlich dafür, *dass sich*

[1]) *Ostwald*, Grundriss der allgemeinen Chemie. 6. Aufl., S. 328.
[2]) B. **19**, 1868 (1886).

der Sauerstoff an der Reaktion beteiligt, und schliessen dadurch eine rein katalytische Beschleunigung durch dieses Gas aus. Es wurde darum nötig, auch die Oxydationsprodukte des Benzoins auf ihr Verhalten in Pyridin gegen Kupfer messend zu verfolgen und zu entscheiden, ob nicht eines der erstern das eigentlich lösende Agens ist.

Abhängigkeit der A. G. vom Alter der Lösung: Für die Bestimmung der A. G. beim Ersetzen des Benzoins durch seine Oxydationsprodukte war zunächst wesentlich, dass ich eine Abhängigkeit der A. G. vom Alter der Lösung gefunden habe. Versuche mit einer 18 Tage alten Lösung[1]) ergaben gegenüber einer frisch hergestellten eine etwa doppelt so grosse A. G. und eine 240 Tage alte einen noch grösseren Wert (Tab. 7).

Tabelle 7 ($\delta = 30^0$).

Alter	x	t	$10^3 \cdot u$
0 Tage	7	180	38,9
18 Tage	14	180	77,8
240 Tage	17	180	94,5

Wie erwähnt, wird eine pyridinische Benzoinlösung schon bei Zimmertemperatur mit der Zeit gelb, indem das Benzoin in Benzil übergeht und es war naheliegend, dem Benzil die Ursache der schon am Anfang der Umsetzung auftretenden, relativ grossen A. G. bei gealterten Lösungen zuzuschreiben, umsomehr als Kupfersalze von Diketonen bekannt sind. Ich bestimmte deshalb zunächst die A. G. des Kupfers in Benzillösung.

Bestimmung der A. G. des Kupfers in pyridinischer Benzil- und Benzoin-Benzillösung.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, war hier die Versuchsanordnung dieselbe wie bei den Normalversuchen und die nachfolgenden Messungen bei 30^0 beziehen sich demnach auf eine 6-proz. Benzillösung in Pyridin (Tab. 8).

Tabelle 8.

	x	t	$10^3 \cdot u$
1.	1	245	4,1
2.	1	435	2,1
3.	2	510	3,9
4.	5	1325	3,9
5.	6	1440	4,2
6.	12	1920	6,3
2a.	22	435	50,6

[1]) 100 cm³ Lösung wurden in 250 cm³ fassenden Flaschen bis zum Gebrauch sich selbst überlassen.

Die auffallend langsame A. G. des Kupfers in Benzillösung, die jedoch durch einen Luftstrom, welcher die Lösung während der ganzen Reaktionszeit passierte (Tab. 8, Vers. 2 a), stark vergrössert wurde, liess bereits den Schluss, dass das Benzil als das lösende Agens zu bezeichnen sei, bezweifeln, wenn auch eine weitere Möglichkeit für die Erklärung der vergrösserten A. G. bei gealterten Lösungen in einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden Oxydationsstufen (Benzoin und Benzil) bestand. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche waren jedoch von negativem Erfolg, indem für eine 6-proz. Lösung (3% Benzoin und 3% Benzil) Werte für die A. G. resultierten, welche zwischen die für das Benzoin bzw. Benzil zu liegen kamen.

Durch das Altern der Lösung kann auch beim Benzil die A. G. vergrössert werden. In Tabelle 9 sind die Messungen für eine 18 Tage alte Benzil- und in Tabelle 10 die für eine gleichaltrige Benzoinlösung zusammengestellt.

Tabelle 9 ($\delta = 30^0$).

x	t	$10^3 \cdot u$
4	190	21,1
5	380	13,2
19	1215	15,6
40	1845	21,7

Tabelle 10 ($\delta = 30^0$).

x	t	$10^3 \cdot u$
14	190	73,7
48	380	126
200	1590	126

Jedoch erreicht die A. G. selbst unter diesen, in bezug auf die Normalversuche (Benzoin) günstigeren Bedingungen und nach einem langen Zeitintervall nicht annähernd die Grösse, wie sie mit Benzoin gefunden worden war. Für die vermehrte Umsetzung des Kupfers in gealterten Benzoinlösungen muss die Bildung von Benzil also von nebensächlicher Bedeutung sein.

Der Sauerstoff spielt nun bei der vorliegenden Reaktion eine hervorragende Rolle, denn Kupfer löst sich nur in Gegenwart dieses Gases auf und unter reichlicherer Zufuhr wie unter Normalbedingungen, beispielsweise Durchleiten von Luft durch die Lösung, konnte die A. G. vergrössert werden. Es ist anzunehmen, dass die durch das Altern der Lösung auftretende Oxydation des Benzoins zu Benzil nicht in dem Masse fortschreitet, wie Luft von der Lösung absorbiert wird, sondern dass in dieser, im Gegensatz zu frisch hergestellten Lösungen, immer noch freier Sauerstoff vorhanden ist. Damit findet die Vergrösserung der A. G. in gealterten Lösungen ihre Erklärung.

Da gelöstes Benzoin, wie ich gezeigt habe, gegen Sauerstoff unbeständig ist, die Bildung von Benzil aber sich für die Vergrösserung der A. G. als unwesentlich erwies, folgerte ich, dass höhere Oxydationsprodukte entstehen müssen, die sich jedoch erst bei Anwesenheit des Kupfers bilden können. Das gesuchte Oxydationsprodukt des Benzoins

sollte die Eigenschaft besitzen, Kupfer unter Bedingungen der Normalversuche schon zu Anfang der Umsetzung mit einer, in bezug auf die beschleunigte A. G. derselben, gleich grossen Geschwindigkeit zu lösen.

Es ist nun bekannt, dass Kupfer Oxydation und Reduktion, Verseifung und Kondensation beschleunigt, namentlich wenn es oberflächlich oxydiert ist und dass manche in Lösung sich abspielende Oxydationsvorgänge an die Gegenwart von Kupferion gebunden sind. Dass auch bei dieser Reaktion durch Kupfer die Oxydation und damit die A. G. beschleunigt wird, soll unten gezeigt werden. Zuerst möchte ich nun beweisen, dass tatsächlich Oxydationsprodukte des Benzoins, die als solche auf Kupfer lösend wirken, existieren, was nach den Versuchen von *Fr. Schaaf* für den Fall der vermutlich entstehenden Säuren (Benzoesäure oder auch Benzilsäure) höchst unwahrscheinlich war. Denn für in Toluol gelöste Benzoesäure beobachtete der genannte Autor nicht nur keine Auflösung, sondern ein Zusatz der Säure zur Benzaldehydlösung setzte die A. G. des Kupfers stark herab, so dass die Bildung von benzoesaurem Kupfer ausser Frage stand, und *Fr. Schaaf* in diesen Befund eine starke Stütze für seine Annahme der Bildung von Benzaldehydkupfer als Endprodukt der Reaktion erblickte.

Überraschenderweise wurden nun aber gerade in der Benzoesäure und Benzilsäure Mittel gefunden, welche durch ihre grosse lösende Wirkung auf Kupfer in Pyridin die eben dargelegte Annahme einer Weiteroxydation bekräftigen.

Bestimmung der A. G. des Kupfers in pyridinischer Benzoesäure- und Benzilsäurelösung.

In den Tabellen 11 und 12 sind Messungen mit diesen beiden Säuren in Pyridin wiedergegeben und um mit den Normalversuchen vergleichbare Werte zu erhalten, auch dem Umstande Rechnung getragen, dass durch Oxydation einer Molekel Benzoin zwei Molekeln Benzoesäure entstehen, und es ist zum Vergleich mit der 6-proz. Benzoinlösung eine 2-n. (6,906-proz.) Benzoesäurelösung verwendet worden, während sich die Versuche mit Benzilsäure auf eine 6,452-proz. Lösung beziehen.

Tabelle 11 ($\delta = 30^0$).

x	t	$10^3 \cdot u$
14	180	77,8
30	350	85,7
47	665	70,7
229	1465	156
269	1770	152
856	2885	297

Tabelle 12 ($\delta = 30^0$).

x	t	$10^3 \cdot u$
30	185	162
42	290	145
98	605	162
329	1415	233
530	1710	310
947	2825	355

Ist die kupferlösende Wirkung der Benzilsäure auch grösser wie die der Benzoesäure, so zeigen doch die beiden Kurven für die A. G. des Kupfers in diesen Säuren unter sich und verglichen mit derjenigen für das Benzoin einen ähnlichen Verlauf (Fig. 2).

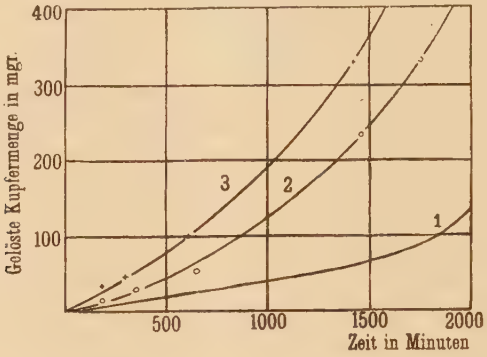

Fig. 2. A. G. des Kupfers unter Normalbedingungen bei 30° in: Benzilsäure- (3), Benzoesäure- (2) und Benzoinlösung (1).

Wenn Kupfer mit sauerstoffhaltigen Säuren reagiert, so kann das auf zwei Arten geschehen: entweder geben diese einen Teil ihres Sauerstoffs ab und bilden niedere Oxydationsstufen, oder die Einwirkung findet nur in Gegenwart von Sauerstoff statt. Dass für die Auflösung des Kupfers in den beiden Säuren ebenfalls Sauerstoff notwendig ist, konnte an Messungen unter Luftausschluss (Ampullenversuche) beobachtet werden. Wenn auch die A. G. dadurch stark herabgesetzt wurde, so fand immerhin eine noch gut messbare Auflösung statt, welche, wie aus dem Gelbwerden der Lösung zu schliessen war, unter Reduktions-(Oxydations-)Erscheinungen vor sich ging [Tab. 13: a) Benzoesäure, b) Benzilsäure].

Tabelle 13 ($\delta = 30°$).

	x	t	$10^3 \cdot u$		x	t	$10^3 \cdot u$
a)	9	335	26,9	b)	16	335	47,8
	19	1450	13,1		23	1485	15,5
	48	4265	11,3		29	4265	6,8

Folgerichtig sollte unter reichlicher Luftzufuhr wie bei den Normalversuchen die A. G. zunehmen, was durch Messungen unter Bedingungen der Versuche von *Boguski*[1]), also Öffnen der Kölbchen und Zurückbringen der Spiralen nach der Bestimmung des Gewichtsverlustes ins Reaktionsgemisch, geprüft und bestätigt wurde (Tab. 14 Benzoesäure, Tab. 15 Benzilsäure).

[1]) loc. cit.

Tabelle 14 ($\delta = 30^0$).

x	t	$10^3 \cdot u$
30	350	85,7
63	660	95,5
288	1440	200
418	1735	241
1042	2815	370

Tabelle 15 ($\delta = 30^0$).

x	t	$10^3 \cdot u$
42	290	145
108	600	180
328	1380	238
498	1675	297
1150	2755	417

Eine gleiche Beobachtung machte *F. Fleck*[1]) bei allerdings nur orientierenden Versuchen über die Lösungsgeschwindigkeit von Kupfer in verdünnter Essigsäure.

Vergleicht man die Grösse der beschleunigten A. G. des Kupfer in Benzoinlösung mit derjenigen in Benzoesäurelösung zu Anfang der Umsetzung, so findet man einen annähernd gleichen Wert. Bei 30° kommt die Auflösung des Kupfers zum Stillstand, wenn sich 91% der für ein Mol. Benzoin, d. h. unter Berücksichtigung der im Verlaufe der Reaktion auftretenden Oxydation, für zwei Mol. Benzoesäure nötige Kupfermenge umgesetzt hat.

Während die mit Benzilsäure erhaltenen Krystalle eine grüne Farbe aufweisen, wurde das Reaktionsprodukt der Einwirkung von pyridinischer Benzoesäurelösung auf Kupfermetall bei 30° mit den tiefblauen Krystallen, dem Endprodukt der Umsetzung von Benzoin in Pyridin mit Kupfer, durch das gleiche chemische Verhalten als identisch befunden. Wie oben mitgeteilt wurde, ist diese tiefblaue Verbindung unbeständig, da sie Pyridin abspaltet und vermutlich Wasser aufnimmt. Die Analysen derselben zeigen darum keine gute Übereinstimmung. Immerhin lassen sie berechnen, dass den tiefblauen Krystallen eine Verbindung zugrunde liegt, welche auf ein Atom Kupfer vier Atome Sauerstoff enthält:

8,718 mgr Subst. gaben 3,037 mgr H_2O und 19,070 mgr CO_2
14,310 mgr Subst. gaben 0,759 cm³ N_2 (21°, 727 mm)
20,685 mgr Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 3,605 mgr $CuSO_4$
Gef. C 59,67 H 3,89 N 5,89 Cu 13,92%[2])

Bei der Analyse der pyridinfreien hellblaugrünen Verbindung, hergestellt durch Erhitzen der pyridinhaltigen Krystalle auf 140°, erhielt ich Werte, welche mit guter Übereinstimmung mit der Formel des neutralen Cupribenzoats stehen:

0,2156 gr Subst. gaben 0,4329 gr CO_2 und 0,0572 gr H_2O
$C_{14}H_{10}O_4Cu$ Ber. C 54,97 H 3,29%
Gef. „ 54,78 „ 2,97%

Das Salz zersetzt sich bei ungefähr 200° ohne vorher zu schmelzen.

[1]) C. **1888**, 1626.
[2]) Diese Mikroanalysen verdanke ich Herrn Prof. *Ch. Gränacher* in Zürich. Meine Makrobestimmungen ergaben analoge Verhältnisse.

Das Endprodukt der Einwirkung von pyridinischer Benzoinlösung auf Kupfermetall ist also Cupribenzoat mit Krystallpyridin; ob sich nun ein oder zwei Molekeln Pyridin (oder gar noch Wasser) mit dem Benzoat verbinden, konnte ich bisher nicht feststellen.

A. G. des Kupfers bei Zusatz von Benzoesäure zur Benzoinlösung: Nach dem Ergebnis der Versuche des vorangehenden Abschnittes sollte ein Zusatz von Benzoesäure zur Benzoinlösung durch das Überlagern zweier gleichwirkender Effekte eine grössere A. G. des Kupfers wie unter Normalbedingungen ergeben, was durch das Experiment bestätigt wurde; zugleich fand ich, dass die Vergrösserung der A. G. über ein langes Zeitintervall keine Konstante darstellt, sondern ihrerseits ebenfalls eine Beschleunigung erfährt, welche Erscheinung auf die oxydative Wirkung des durch die Benzoesäure gelösten Kupfers zurückzuführen ist. Die in Tabelle 16 (Fig. 3) wiedergegebenen Messungen beziehen sich auf eine 6-proz. Benzoinlösung, der 20% Säure, bezogen auf den Benzoingehalt der Lösung, zugegeben worden waren.

Tabelle 16 ($\delta = 30^0$).

x	t	$10^3 \cdot u$
23	245	93,9
42	415	101
62	550	113
211	1495	141

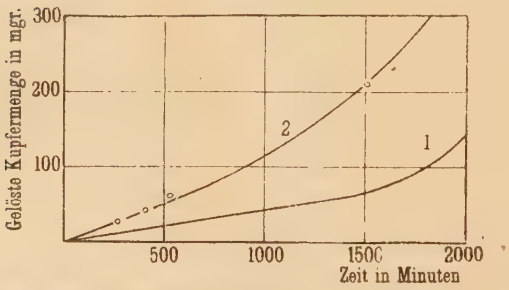

Fig. 3. A. G. des Kupfers in Benzoinlösung bei 30°: ohne Benzoesäurezusatz (1) und mit Benzoesäurezusatz (2).

Oxydative Wirkung des Kupfers.

Schaaf beobachtete bei seinen Versuchen mit dem Vergrössern der Oberfläche auch eine Zunahme der A. G. Eine gleiche Wirkung konnte bei der vorliegenden Reaktion erzielt werden, jedoch geht nach dem bisher Mitgeteilten der eigentlichen Auflösung des Kupfers eine Oxydation des Benzoins bis zur Benzoesäure voraus und der Endeffekt, die vergrösserte A. G., ergibt sich als Summe zweier gleichwirkender Komponenten (Tab. 17).

Tabelle 17 ($\delta = 30^0$).

F in cm²	x	t	$10^3 \cdot u$
1,25	7	180	38,9
3,15	15	180	83,3
14,65	80	180	445

Dass die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Kupferoberfläche F zunimmt, konnte durch die folgende Versuchsreihe bewiesen werden. Durch die 6-proz. pyridinischen Benzoinlösungen: a) (ohne Kupferspirale), b) (mit Spirale von 1,25 cm² Oberfläche) und c) (mit Spirale von 2,5 cm² Oberfläche) wurde gleichzeitig während drei Stunden bei schwach diffusem Licht ein mässig rascher Luftstrom geleitet, der Waschflaschen, die mit Kalilauge und konz. Schwefelsäure beschickt waren und zuletzt zwei Calciumchloridröhren passiert hatte. Nach zweitägigem Stehen wurden von den verschiedenen Lösungen je 10 cm³ abpipettiert und auf Kupferspiralen von 1,25 cm² Oberfläche im Thermostat bei 30° einwirken gelassen [Tab. 18, d) Normalversuch zum Vergleich].

Tabelle 18.

	x	t	$10^3 \cdot u$
a)	9	180	50,0
b)	20	180	111
c)	30	180	167
d)	7	180	38,9

Ebenso konnte eine Vergrösserung der A. G. bei Zusatz von festem Kupferbenzoat-pyridin oder dessen pyridinischer Lösung zu den Normalversuchen beobachtet werden. Dadurch wurde bewiesen, dass die Oxydation des Benzoins auch durch das in Lösung gegangene Kupferion beschleunigt wird (Tab. 19).

Tabelle 19.

Kupferzusatz (Cu-benzoat-pyridin)	x	t	$10^3 \cdot u$
In pyr. Lösung 0,0001 gr Cu . . .	17	180	94,4
In pyr. Lösung 0,0006 gr Cu . . .	34	180	189
Als festes Salz 0,0006 gr Cu . . .	29	180	161
Normalversuch	7	180	38,9

Die Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung zeigt also einen recht komplizierten Reaktionsverlauf. Die Kombination Kupfer, Sauerstoff und Pyridin erwies sich als ein System von starker Oxydationswirkung. Dem Pyridin kommt bei dieser Reaktion keine indifferente Rolle zu, denn die A. G. des Kupfers ist in pyridinischer

Lösung bedeutend grösser, als mit in Toluol, Äthylalkohol, Chinolin oder Piperidin gelösten Benzoin. Da diese letzteren Versuche nur orientierende waren, sehe ich davon ab, Messungen darüber mitzuteilen. Der eigentlichen Auflösung des Kupfers geht eine Oxydation des Benzoins zur Benzoesäure voraus, welche durch die Anwesenheit des Metalls ermöglicht wird, während die entstehende Säure nur in Gegenwart von Sauerstoff (oder reduzierbaren Substanzen) mit Kupfer unter Reduktions-Oxydationserscheinungen reagiert. Messungen von *H. J. Prins*[1]) und *H. v. Thompson*[2]) haben ergeben, dass, wenn ein Metall unter Oxydations- oder Reduktionserscheinungen in Lösung geht, seine A. G. vergrössert wird. Meine Versuche liefern hierfür eine weitere Bestätigung.

Die vorliegende Reaktion kann etwa durch folgendes Schema veranschaulicht werden, wobei die für den einzelnen Vorgang im Endprodukt nicht erscheinende Komponente in Klammer gesetzt ist:

In Pyridin:

I. $\text{Benzoin} + O_2 + (\text{Cu}) \rightarrow \text{Benzoesäure}$

II. $\text{Benzoesäure} + \text{Cu} + (O_2) \rightarrow \text{Kupferbenzoat}.$

Jeder dieser beiden Vorgänge kann im Sinne *Kesslers*[3]) als induzierte oder nach der Ansicht von *Ostwald*[4]), *Luther* und *Schilow*[5]) als gekoppelte Reaktion aufgefasst werden.

Die Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung zu Kupferbenzoat dürfte demnach als eine heterogene, gekoppelte Reaktion mit mindestens zwei Induktionserscheinungen zu betrachten sein.

Es ist leicht einzusehen, dass ein Versuch, absolute Werte der A. G. bei dieser Reaktion anzugeben, verfrüht gewesen wäre.

B. *Auflösung des Kupfers in pyridinischen Aldehydlösungen und Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Konstitution des Aldehyds.*

Von *A. L. Bernoulli* und seinen Mitarbeitern[6]) wurde in neuester Zeit verschiedentlich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konstitution untersucht. Die Umsetzung des Kupfers mit verdünnten Aldehyden schien uns ebenfalls die Möglichkeit zu bieten, die Kenntnis über die Beweglichkeit der Aldehydgruppe zu erweitern und der heterogenen Kombination wegen von Interesse zu sein.

---

[1]) Proc. Acad. Sci. Amsterdam, Vol. **23.** 9, 1449.

[2]) Proc. chem. Soc. **27,** 155 (1911).

[3]) Pogg. Ann. **113,** 142 (1861).

[4]) Z. physikal. Ch. **34,** 248 (1900).

[5]) Z. physikal. Ch. **46,** 777 (1903).

[6]) *Fr. Bürki*, Helv. **1,** 231 (1918); *A. L. Bernoulli* und *F. Wege*, Helv. **2,** 511 (1919); *Fr. Dobler*, Z. physikal. Ch. **101,** 1 (1922); *A. L. Bernoulli* und *H. Jakubowicz*, Helv. **4,** 1018 (1921); *C. Knaus*, Diss. Basel 1923, Über den Einfluss der Konstitution auf Bildungsgeschwindigkeit, Zersetzungsgeschwindigkeit und Teilungskoeffizient substituierter Essigsäuren.

Die A. G. des Kupfers erwies sich allgemein in pyridinischer Aldehydlösung grösser, wie beispielsweise in Toluol und um mit p-Nitro- und p-Dimethylamino-benzaldehyd ebenfalls Messungen anstellen zu können, führte ich alle Versuche mit Pyridin als Verdünnungsmittel aus. Im Verlaufe der Untersuchung ergab sich, dass die A. G. hier in Pyridin keine konstante Grösse ist, wie *Fr. Schaaf* bei seinen Versuchen mit Benzaldehyd in Toluol und Benzol beobachtet hatte, sondern analog meinen Messungen mit Benzoin eine Beschleunigung erfährt. Die A. G. ist also keine eindeutig bestimmte Grösse. Die nachfolgenden Messungen, die nur orientierenden Charakter besitzen, haben jedoch insofern Interesse, als sie die Reihenfolge angeben, in welcher die Aldehyde infolge des Eintrittes bestimmter substituierender Gruppen die A. G. des Kupfers verändern.

Die Aldehyde wurden vor Gebrauch entweder durch Umkrystallisieren oder durch Vacuumdestillation in einer Kohlendioxydatmosphäre gereinigt und von einer Lösung, die ein Mol. des Aldehydes in einem Liter Pyridin enthielt, je 10 cm^3 auf Kupferspiralen von 1,25 cm^2 Oberfläche bei 30° unter Normalbedingungen (siehe Benzoin) einwirken gelassen.

Benzaldehyd (Tab. 20 und 21).

Messungen unter den eben erwähnten Bedingungen ausgeführt, sind in Tabelle 20 mitgeteilt; deutlich ist aus ihr die beschleunigte A. G. zu erkennen. Unter Luftausschluss (Ampullenversuche, Tab. 21) wird die Umsetzungsgeschwindigkeit des Kupfers sehr klein, während ein Zusatz von Benzoesäure auch hier eine erhebliche Vergrösserung der A. G. hervorruft (Tab. 20, Versuch 1a—5a, es wurden 10% Säure, bezogen auf den Aldehydgehalt der Lösung zugesetzt. Fig. 4). Um zu zeigen, dass diese letzte Erscheinung nicht an eine bestimmte Konzentration der Aldehydlösung gebunden ist, sind auch Messungen mit einer 3-proz. Lösung mitgeteilt (Tab. 21).

Tabelle 20.

1 Mol/Liter $F = 1{,}25$ cm^2 $\delta = 30°$

	x	t	$10^3 \cdot u$
1.	8	205	39,0
2.	24	515	46,6
3.	176	1355	126
4.	217	1620	134
5.	650	2895	225
	Zusatz von 10% Säure:		
1a.	10	205	48,8
2a.	29	515	51,4
3a.	220	1355	162
4a.	259	1620	160
5a.	577	2895	200

Tabelle 21.

30 gr/Liter $F = 1{,}25$ cm^2 $\delta = 30°$

	x	t	$10^3 \cdot u$
1.	10	190	52,6
2.	23	485	47,2
3.	149	1445	100
4.	299	2075	144
5.	394	2865	138
	Zusatz von 10% Säure:		
1a.	14	190	73,7
2a.	39	485	80,4
	Ampullenversuche:		
	2	485	4,1
	4	2945	1,4

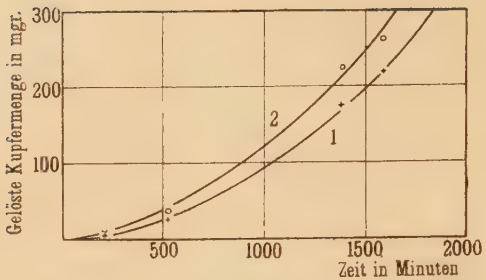

Fig. 4. A. G. des Kupfers in Benzaldehydlösung bei 30°: ohne Benzoesäurezusatz (1) und mit Benzoesäurezusatz (2).

Anisaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 22.

x	t	$10^3 \cdot u$
2	180	11,1
5	340	14,7
8	850	9,4
38	1650	23,0
57	2020	28,2
169	2925	57,8
181	3125	57,9
240	3390	70,8

p-Toluylaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 23.

x	t	$10^3 \cdot u$
2	205	9,8
9	340	26,5
26	550	47,3
96	1630	58,9
140	1405	99,6
300	2110	142
317	2880	110
743	3160	235

p-Dimethylamino-benzaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 24.

x	t	$10^3 \cdot u$
0	350	0
3	1240	2,4
4	1620	2,5
8	2710	2,9
10	3300	3,1

p-Nitro-benzaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 25.

x	t	$10^3 \cdot u$
0	450	0
1	1295	0,7
3	1740	1,7
6	2660	2,2
22	5760	3,8

Zimtaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 26.

x	t	$10^3 \cdot u$
15	100	150
24	160	150
29	175	166
50	300	167
90	1170	76,9
125	1555	80,4
150	1760	85,2
173	2815	61,5
170	3030	56,1
167	4320	38,7

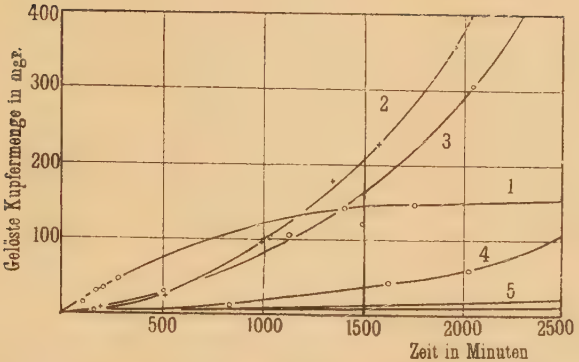

Fig. 5. A. G. des Kupfers in Aldehydlösungen bei 30°: Zimtaldehyd (1), Benzaldehyd (2), p-Toluylaldehyd (3), Anisaldehyd (4), p-Dimethylamino-benzaldehyd (5) und p-Nitrobenzaldehyd (unterste Kurve).

Ergänzend sei erwähnt, dass sich die Endprodukte der Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Benzaldehyd-, Benzoin- und Benzoesäurelösung als identisch und zwar als Cupribenzoat mit Krystallpyridin erwiesen. Weiterhin liessen sich beispielsweise die Reaktionsprodukte, welche mit Zimtaldehyd- und p-Toluylaldehydlösung erhalten wurden, durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte in Cuprichlorid und in die entsprechenden Säuren zerlegen.

Die Tabellen und Kurven lassen deutlich die beschleunigte A. G. erkennen. Es handelt sich also auch bei dieser Umsetzung des Kupfers nicht um eine einfache Auflösung, was nach den Versuchen mit Benzoin, infolge der geringern Beständigkeit der Aldehyde, zu erwarten war. Würde in pyridinischer Lösung tatsächlich die Aldehydgruppe als solche sich mit Kupfer umsetzen, so stände die, durch das Einführen einer stark auxochrom wirkenden NO_2-Gruppe in p-Stellung, resultierende auffallend grosse Reaktionsträgheit beim p-Nitrobenzaldehyd im Widerspruch mit den bisherigen Beobachtungen über diesen Gegenstand. Nimmt man jedoch an, dass in Pyridin nicht der Aldehyd, sondern die entsprechende Säure, welche durch Oxydation aus ersterem entsteht, mit Kupfer reagiert, so findet das Verhalten des p-Nitrobenzaldehyd eine ungezwungene Erklärung in der bekannten grossen Beständigkeit desselben gegen Oxydationsmittel, indem dieser Aldehyd von Salpetersäure selbst beim Kochen kaum angegriffen wird. Die Richtigkeit dieser Annahme geht schon aus den Versuchen beim Benzaldehyd hervor und ich sehe davon ab, eine erschöpfende Beweisführung wie beim Benzoin mitzuteilen.

Das Ergebnis dieser Versuche lässt sich dahin zusammenfassen: Die Grösse der A. G. ist einerseits durch die Oxydationsgeschwindigkeit des Aldehydes und andererseits durch die Stärke der kupferlösenden Wirkung der Säure bestimmt; geht die Oxydation sehr langsam vor sich, dann ist auch die Umsetzung des Kupfers träge, wie am Beispiel p-Nitrobenzaldehyd gezeigt wurde. Da die A. G. demnach keine eindeutig bestimmte Grösse ist, fällt es schwer, eine Abhängigkeit der

A. G. von der Konstitution des Aldehydes zu diskutieren. Diese Frage verlor dadurch an Interesse, was die Veranlassung dazu war, nur wenige, markante Beispiele in Kürze mitzuteilen. Dass die Auflösung des Kupfers in den verschiedenen Aldehydlösungen verschieden rasch erfolgt, geht aus der Figur 5 am deutlichsten hervor, und wenn nur die ersten Kurventeile miteinander verglichen werden, so kann folgende Reihenfolge aufgestellt werden: Zimtaldehyd, Benzaldehyd, p-Toluylaldehyd, Anisaldehyd, p-Dimethylamino-benzaldehyd, p-Nitro-benzaldehyd, wobei unter diesen Bedingungen die A. G. des Kupfers in Zimtaldehydlösung am grössten, in p-Nitro-benzaldehyd am kleinsten ist, und Benzaldehyd und p-Toluylaldehyd in dieser Reihenfolge ihre Stellung vertauschen können.

C. *Zusammenfassung:*

Die von *A. L. Bernoulli* beobachtete Auflösung von Kupfermetall in pyridinischer Benzoinlösung habe ich auf eine Reaktion der durch Oxydation des Benzoins entstehenden Benzoesäure mit diesem Metall zurückgeführt. Die dabei sich bildende tiefblaue Verbindung ist Cupribenzoat mit Krystallpyridin.

In Serienversuchen wurde im Thermostaten die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit von Kupfer in pyridinischer Benzoinlösung als Quotient aus der gelösten Kupfermenge in die erforderliche Zeit bestimmt. Die Werte sind nur in der ersten Zeit annähernd konstant und erfahren dann eine Zunahme. Durch Parallelversuche mit zugeschmolzenen Ampullen, sowie durch solche mit Durchleiten entweder von Luft oder von Stickstoff, und anhand von Messungen mit Benzil-, Benzoesäure- und Benzilsäurelösungen wurde gezeigt, dass Sauerstoff beschleunigend wirkt, dieser für die Auflösung des Kupfers notwendig ist und für die Reaktion verbraucht wird.

Es liegt in der Kombination Kupfer, Sauerstoff und Pyridin ein System von starker Oxydationswirkung vor. Dem Pyridin kommt bei der Reaktion keine indifferente Rolle zu, denn die A. G. des Kupfers in pyridinischer Lösung ist bedeutend grösser wie mit beispielsweise in Toluol, Äthylalkohol, Chinolin oder Piperidin gelöstem Benzoin.

Die Oxydation des Benzoins zu Benzoesäure durch Sauerstoff ist an die Gegenwart des Kupfers gebunden, während die entstehende Säure nur unter Sauerstoffzutritt (oder in Gegenwart reduzierbarer Substanzen) mit Kupfer reagiert. Die Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung zu Cupribenzoat fasse ich als eine heterogene, gekoppelte Reaktion mit mindestens zwei Induktionserscheinungen auf.

Es wurde ferner die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in verdünnten pyridinischen Lösungen aromatischer Aldehyde gemessen und ein starker Einfluss sowohl der Konstitution als auch der Oxydierbarkeit der betreffenden Aldehyde auf die Auflösungsgeschwindigkeit für Kupfermetall festgestellt.

Lebenslauf.

Ich, *Hermann Mohler* von Basel, wurde geboren am 2. März 1900 in Liestal als Sohn des Hermann, Posamenter, und seiner Gattin Mina, geb. Schaub.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die untere und die obere Realschule und erhielt im Herbst 1919 das Reifezeugnis.

Im darauf folgenden Winter liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Zuerst arbeitete ich in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Fichter. Ende Sommersemester 1921 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen.

Infolge Krankheit konnte ich meine Studien erst im April fortsetzen und arbeitete im Sommersemester 1922 in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Rupe.

Als ich das Wintersemester 1922/23 wieder aus Gesundheitsrücksichten hatte aussetzen müssen, liess ich mich im April 1923 an der Universität Bern immatrikulieren und schloss, nachdem ich im Sommersemester 1923 im organischen Laboratorium von Herrn Prof. Tambor gearbeitet hatte, diese Studien mit dem organisch-chemischen Vorexamen im Juli 1923 ab.

Seit 1. September 1923 widmete ich mich an der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli der Ausführung vorliegender Arbeit, die ich im Januar 1925 abschloss. Während dieser Zeit war ich Assistent am physikalisch-chemischen Laboratorium von Herrn Prof. Bernoulli.

Ich fühle es als eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Bernoulli für seine wertvollen Anregungen und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, A. Buxtorf, Fr. Fichter, A. Hagenbach, A. Janner, H. Preiswerk, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, G. Senn, J. Tambor (Bern), H. Veillon, W. Vischer, F. E. Weiss, F. Zetzsche (Bern) und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.